

PCT/JP 2004/016468

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

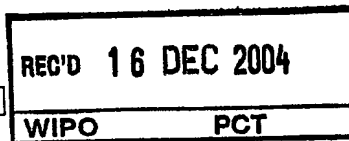
29.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 3 7 5 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 3 7 5 5]



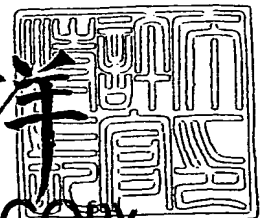
出 願 人 日 本 発 条 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 0 4 8 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 PNHA-15535
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 9/04
C08L 23/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦 3 丁目 1 0 番地 日本発条株式会社内
【氏名】 草川 公一

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦 3 丁目 1 0 番地 日本発条株式会社内
【氏名】 市村 茂樹

【特許出願人】
【識別番号】 000004640
【氏名又は名称】 日本発条株式会社

【代理人】
【識別番号】 100089118
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036711
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0310413

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混練り反応によって得られ、そのマイクロ凝集構造において、前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) が連続相として存在するとともに、この連続相の中に前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) が不連続相として存在している分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) から構成されていることを特徴とする発泡体用樹脂組成物。

【請求項 2】

前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) の配合量が、該有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との合計 100 重量部に対して、60 重量部以上 100 重量部未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の発泡体用樹脂組成物。

【請求項 3】

有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混練り反応によって得られ、そのマイクロ凝集構造において、前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) が連続相として存在するとともに、この連続相の中に前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) が不連続相として存在している分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) を発泡して得られたことを特徴とする発泡体。

【請求項 4】

前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) の配合量が、該有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との合計 100 重量部に対して、60 重量部以上 100 重量部未満であることを特徴とする請求項 3 に記載の発泡体。

【請求項 5】

有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) とを、有機過酸化物の存在下で、混練り反応させて、そのマイクロ凝集構造において、前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) が連続相として存在するとともに、この連続相の中に前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) が不連続相として存在している分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) を調製する工程と、

前記ゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) を発泡させる工程と、
を有することを特徴とする発泡体の製造方法。

【請求項 6】

前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) の配合量を、該有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との合計 100 重量部に対して、60 重量部以上 100 重量部未満とすることを特徴とする請求項 5 に記載の発泡体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、自動車用内装材部品などに使用可能な低発泡から高発泡までの発泡倍率の自由度が高く、柔軟で、クッション性や断熱性、リサイクル性に優れた発泡成形体を得ることのできるオレフィン系樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて得られる発泡体、および発泡体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から型内発泡成形で、発泡倍率が高く、型内での成形加工性に優れ、柔軟な感触やクッション性のある発泡材料として、ウレタフォームがあるが、熱硬化性樹脂であるため、マテリアルリサイクル面でチップフォームとしての利用はあるが、再度、発泡原料としてリサイクルすることは不可能であり、リサイクルポテンシャルの低い材料である。

【0003】

熱可塑性オレフィン系エラストマーはリサイクル性の良い材料として広く使われており、その発泡体についても取り組みがなされている（特許文献1）。この先行技術には、「(a) ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム90ないし50重量部と、(b) ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック10ないし50重量部（ここで、(a) + (b) は100重量部）と、(c) ペルオキシド非架橋型ゴム状物質および/または (d) 鉱物油系軟化剤5ないし50重量部とから混合物を得て、この混合物を有機ペルオキシドの存在下で動的に熱処理して、軽度に架橋されたゴム組成物(A)と分解型発泡剤(B)とからなる発泡組成物を得て、この発泡組成物を加熱融解した後に発泡せしめて成形品を得ることを特徴とする熱可塑性エラストマー発泡体の製造方法」が開示されている。

しかし、この特許文献1に開示の技術では、その実施例中にも開示されているように、得られる発泡体の発泡倍率はきわめて低く実用に供することはできない。このことは、本発明者らによる追試実験によっても、確認された。

【0004】

前記特許文献1に開示の技術における問題点を改良する取り組みとして、部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーに、特定のオレフィン樹脂を少量配合することで、リサイクル性に優れた内装表皮材のクッション層（発泡成形体）を形成させる方法が、提案されている（特許文献2）。その他に、同じく部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーに、特定のスチレン系熱可塑性エラストマーを少量配合することで、リサイクル性に優れた内装表皮材のクッション層（発泡成形体）を形成させる方法も提案されている（特許文献3）。

しかしながら、前者に記載の技術では押出し発泡で発泡倍率が最高2.9倍、後者に記載の技術では射出発泡で発泡倍率が最高2.5倍と、どちらも発泡倍率は低く、感触、クッション面では十分なものが得られていない。

【0005】

従来から柔軟なクッション性を高める手段として、オレフィン系熱可塑性エラストマーベースの材料に架橋剤等を用いて架橋を施し（ゲル分率を高め）、流動粘度を上げることで高発泡する方法（特許文献1, 2）が知られている。

【0006】

これら特許文献1, 2に開示の技術は、樹脂自体のゴム弾性の向上には寄与するが、発泡に対しては種々の問題があることが、本発明者らの研究で明らかになってきた。すなわち、特許文献1, 2に開示の技術では、(i) 発泡成形させる前にベース材料に発泡剤の分散、溶解、溶存が必要なことから、ベース材料の架橋密度（ゲル分率）が高くなると、ベース材料への発泡剤の均一な分散、溶解、溶存ができなくなり、(ii) それによって、配合した発泡剤が有効に発泡に寄与することができなくなり、(iii) 結果的に発泡倍率

が上らない、このような問題が生じることを、本発明者らは見出した。さらに、これら文献に開示の技術では、(iv) 粘度が高くなるため、ベース樹脂への剪断が著しくなり、発泡剤の分散時に、ベース材料のミクロ凝集構造の変化や、同時に煎断によるベース樹脂の分解も起こり、(v) それによって、極端な流動粘度の低下を招き、成形型内やダイスでの高発泡や成形形状の制御が不安定であることも、本発明者らは、自身の研究から、知るに至った。

【0007】

このように、従来のいずれの提案によっても、リサイクル性や型内成形加工性に優れ、かつクッション層の発泡倍率が高く、質感にも優れた柔軟なクッション性を有する型内発泡成形品は、未だに提供されていないのが現状である。

【0008】

【特許文献1】特開昭54-112967号公報

【特許文献2】特開平9-143297号公報

【特許文献3】特開平14-206034号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その課題は、自動車用内装材部品などに使用可能な、高発泡倍率も可能であり、柔軟で、クッション性や断熱性に優れた発泡成形体を得ることのできる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて得られた発泡体、および該発泡体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記課題を解決するために、鋭意、研究を重ねた結果、特定組成のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を発泡成形用樹脂組成物として用いることにより、所望の発泡体を得ることができることを確認するに至った。

【0011】

(発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物)

本発明者らが特定するに至った樹脂組成物は、高発泡倍率も可能であり、柔軟なクッション性や断熱性に優れた発泡体を得ることのできるオレフィン系熱可塑性エラストマーである。このオレフィン系熱可塑性エラストマーは、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)とからなり、これらゴム(A)と樹脂(B)の混練り反応によって得られる分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)であって、そのミクロ凝集構造において、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)が連続相として存在しているとともに、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)が不連続相として存在していることを特徴とする。

【0012】

本発明でいうミクロ凝集構造とは、ゴム成分と樹脂成分とからなる発泡成型用樹脂組成物を、三酸化オスミニウムや四酸化ルテニウム等の染色剤で、処理して、透過型電子顕微鏡(加速電圧200kV以下、TEMと記す)を用いて観察した場合に得られる「ミクロなゴム相と結晶相の組織構造」を意味する。本発明にかかるオレフィン系熱可塑性エラストマーでは、以下に説明するように、ゴム成分が連続相を形成しており、このゴム成分の連続相中に樹脂成分が島状に分散している組織構造に特徴がある。

【0013】

かかるミクロ凝集構造でのゴム相と結晶相の判断は、次のようにして可能になる。すなわち、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)単体のみに染色剤処理してTEM観察したものは、全面暗黒色であり、一方、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)単体のみで同様の処理して観察したものは、全面明白色であったことから、ゴム成分相が暗黒色、結晶成分相が明白色と判断できる。

【0014】

前述のように、本発明の樹脂組成物の特徴は、「その構成成分である有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) が連続相として存在しているとともに、他の構成成分である有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) が不連続相として存在している」というマイクロ凝集構造を持っていることにある。このマイクロ凝集構造は、狭い範囲に固定されるものではなく、比較的変動の幅がある。すなわち、連続相と不連続相の占める面積は固定的なものではなく、ある変動幅があり、その変動幅により低発泡倍率から高発泡倍率までの広い倍率範囲を任意に設定可能となっている。したがって、本発明では、かかるマイクロ凝集構造を制御することによって、所望とする発泡倍率の発泡体を得ることができる。その制御ファクターとしては、次のように種々のものがある。すなわち、本発明の「連続相と不連続相からなるマイクロ凝集構造」は、ゴム成分と結晶性樹脂成分の組成、分子量、配合比率により制御でき、また、混合時の剪断の度合いや温度等の条件、後述するようなゴム状オレフィン系軟質樹脂の分岐の度合い (ゲル分率)、各成分の熔融粘度差、相溶化剤の配合など界面張力の関係から制御できる。このように制御ファクターが種々あるということは、制御ファクターを種々組み合わせることで、発泡倍率をきめ細かく制御できることを意味し、その点も、「低発泡倍率から従来以上の高発泡倍率までをカバーした任意の発泡倍率の発泡体を提供できる」という本発明の特徴」に寄与している。

【0015】

本発明者等の研究によれば、ゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) のマイクロ凝集構造が、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) が連続相として存在し、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) が不連続相として存在する組織的構造であると、発泡性に優れ、発泡倍率 3 倍以上が可能となる。これに対して、ゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) のマイクロ凝集構造が、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) が連続相として存在し、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (B) が不連続相として存在する組織的構造になっていると、発泡性が劣り発泡倍率 3 倍以上が安定して得られ難く、かつ連続相が結晶性オレフィン樹脂 (B) となるため、柔軟性、クッション性がさらに悪化することを見出した。

【0016】

(有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A))

本発明で用いられる有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) は、炭素原子数 2~20 の α -オレフィン含有量が 50 モル% 以上の無定形ランダムな弾性共重合体または結晶化度が 50 % 以下の弾性共重合体であって、2 種類以上の α -オレフィンからなる非結晶性 α -オレフィン、あるいは 2 種類以上の α -オレフィンと非共役ジエン共重合体である。

【0017】

このようなオレフィン系共重合体ゴムの具体的な例としては、以下のようなゴムが挙げられる。

- (a) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム
[エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50]
- (b) エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム
[エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50]
- (c) プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム
[プロピレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50]
- (d) ブテン・ α -オレフィン共重合体ゴム
[ブテン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50]

【0018】

上記、 α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-

1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0019】

また、上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

【0020】

これらの共重合体ゴムのムーニー粘度 $[ML1 \cdot 4 (100^\circ C)]$ は 10~250、特に 40~150 が好ましい。

【0021】

また、上記 (b) のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムは、ヨウ素価が 25 以下であることが好ましい。

【0022】

本発明で用いられる有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混合物においては、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) の配合量は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との合計 100 重量部に対して、好ましくは 30 重量部以上 100 重量部未満、さらに好ましくは 60 重量部以上 100 重量部未満、特に好ましくは 65~95 重量部である。

【0023】

有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) の配合割合で、好ましい割合から好ましくない割合に逸脱すると、混合混練りして得られるゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) のミクロ凝集構造において、連続相と不連続相の成分が逆転に移行して行き、発泡倍率が低下する傾向となる。

【0024】

(有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B))

本発明で用いられる有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) としては、炭素原子数 2~20 の α -オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。

【0025】

上記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) の具体的な例としては、以下のような (共) 重合体が挙げられる。

(イ) プロピレン単独重合体

(ロ) プロピレンと 10 モル% 以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(ハ) プロピレンと 30 モル% 以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体

(ニ) 1-ブテン単独重合体

(ホ) 1-ブテン単独重合体 10 モル% 以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(ヘ) 4-チル-1-ペンテン単独重合体

(ト) 4-メチル-1-ペンテンと 20 モル% 以下の α -オレフィンとのランダム共重合体

【0026】

上記 α -オレフィンとしては、具体的には、上述したオレフィン共重合体ゴムを構成する α -オレフィンの具体例と同様の α -オレフィンが挙げられる。

【0027】

本発明で用いられる「有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混合物」においては、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) の配合量は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との合計量 100 重量部に対して、好ましくは 70 重量部未満、さらに好ましくは 40 重量部未満、特に好ましくは 5~3

5重量部である。

【0028】

上記のような「有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混合物」の改質材として、スチレン・ブタジエン (イソプレン) ・スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、またこれらの各種水添系ゴム、および、イソブチレンゴム、塩素化ポリエチレン等を、オレフィン系合成ゴムと結晶性ポリオレフィン樹脂との合計量 100 重量% に対して、50 重量% 以下の量で添加すると、本発明におけるマイクロ凝集構造を安定にできる効果がある。

【0029】

また、同混合物の軟化材として、パラフィン系、ナフテン系、あるいはアロマチック系の軟化剤またはエステル系可塑剤等を、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) と有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) との合計量 100 重量% に対して、50 重量% 以下の量で添加してもよい。

【0030】

上記のような有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混合物からなる未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー中において、主として分岐の状態で存在し、架橋の割合は少ないため、発泡剤の分散・混練・溶解に支障がなく、射出成形や押出成形時の流動性と発泡性に支障を来すことはない。

【0031】

(分岐)

従来から用いられているゲル分率の測定方法は、溶媒にシクロヘキサンを用い、この溶媒に被測定化合物を室温にて 48 時間浸漬させ、溶媒に不溶な成分をゲル分として取り扱っている。シクロヘキサンは、非架橋の EPDM ゴムをほぼ溶解させることができるが、非架橋結晶性のポリプロピレンはほとんど溶解できない。EPDM ゴムの架橋部をゲル分として評価する場合や、非架橋結晶性ポリプロピレンを疑似架橋のゲル分として評価する場合は、シクロヘキサンを溶媒とした従来のゲル分率の測定方法や測定値は、疑似架橋も含めた広義の架橋とし、ベース材料の機械物性を表す指標としての意味を有するものである。ところが、本発明者等の研究の結果では、発泡性を高めるための大きな要因は、化学的な架橋および分岐であり、疑似架橋はほとんど寄与してないことが、知見された。したがって、発泡性を支配する指標としては、シクロヘキサンを溶媒として測定されたゲル分率は、全く意味を有さない不適正な測定方法であることも分かってきた。

【0032】

本発明において「発泡性を高めるために寄与するものとして特定した化学的な分岐」の評価可能な指標としては、以下のゲル分率が好ましい。このゲル分率は、次のようにして計測する。すなわち、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーを 0.5 mm 角サイズ大でカット調整された 0.5 g をステンレスメッシュ (#600) 中に精秤して包み、これを沸騰キシレン (138℃) 中で 3 時間抽出後、別に準備しておいた沸騰キシレンで再度充分洗浄した後、アセトンで置換し、80℃ オープン中で 24 時間乾燥させ、メッシュ中の抽出後残存物の重量を秤量し、最初の重量に対する抽出後の残存物の重量比率を算出し、この値をゲル分率 (%) とする。

【0033】

本発明の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーにおいて、発泡成形加工時の流動性と発泡性に支障を来さないためには、オレフィン系熱可塑性エラストマーの中に存在する分岐の割合が、沸騰キシレン (138℃) 3 時間抽出でのゲル分率として、10 wt % 未満であることが望ましく、さらには 5 % 未満が好ましい。

【0034】

このゲル分率が 10 wt % 未満であると、流動性に優れ、かつ発泡倍率も高く、型内やダイスでの発泡成形が容易になるので、特に好ましい。これに対し、発泡成形させる前に

ベース材料に発泡剤の分散、溶解、溶存が必要なことから、ゲル分率が10wt%以上になると、すなわち、ベース材料の架橋密度(ゲル分率)が高くなると、ベース材料への発泡剤の均一な分散、溶解、溶存が難しくなり、発泡倍率が上がらず、また、流動性が悪いいため、型内やダイスでの発泡成形形状に著しく劣る傾向となる。

【0035】

また、ゲル分率が10wt%以上になると、流動粘度が高いため、型内発泡成形前の発泡剤との分散混練時に剪断発熱による分子の切断が著しく、例えば、オレフィン系熱可塑性エラストマー(C)中の有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)の成分分率が65~95重量部(有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)が35~5重量部)であっても、ミクロ凝集構造が、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)が連続相を構成し、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)が不連続相を構成するという、好ましい連続/不連続相構造とは逆転した相構造となり、発泡倍率が著しく低下することになる。

【0036】

かかるゲル分率10wt%未満の分岐を施す方法としては、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴムと有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂を高温にて混練することで反応させることもできるし、架橋剤として、通常ゴムの加硫に用いられる架橋剤を用いることができる。好ましくは、過酸化物を用いる方法、電子線照射、硫黄加硫、シラン架橋等公知の方法を用いることができる。さらに、フェノール樹脂系としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロプレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等の硬化剤も用いることができる。これらの分岐を施す方法の中でも、過酸化物を用いる方法と、電子線照射が簡易に制御し易いので望ましい方法である。

【0037】

前記過酸化物として好ましく用いられる具体例としては、ジクミルペルオキシド、ジtert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0038】

これらの過酸化物の中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレートが好ましく、なかでも1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが最も好ましい。

【0039】

この過酸化物は、未発泡の発泡樹脂基材の全体100重量部に対して、通常0.01~2.5重量部程度の配合が好ましく、実際の配合量は発泡体の気泡径、ゲル分率、密度等のバランスを考慮して調整される。

【0040】

本発明においては、上記過酸化物による分岐処理に際し、その助剤として、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、N, N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシ

アヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0041】

これら助剤の配合量によっても、発泡基材樹脂の流動性や発泡性の調整を適宜行うことができる。

ただし、樹脂の分岐を、電子線、中性子線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、紫外線等の電離性放射線の照射により行う場合は、架橋剤を配合しなくともよいが、電離性放射線の照射による分岐に際しては、その助剤として、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0042】

(その他の添加剤)

また、本発明で用いられる、発泡基材樹脂中に、その他必要に応じて各種耐候安定剤、耐熱安定剤、可塑剤、難燃剤、増粘剤、滑剤、着色剤、など、オレフィン系の熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマー組成物に通常用いられる添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲において、添加することができる。

【0043】

また、この他に、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー中に配合することもできる充填剤としては、具体的には、カーボンブラック、ニトロソ顔料、ベンガラ、フタロシアニン顔料、パルプ、繊維状チップ、カンテン等の有機充填材料、クレー、カオリン、シリカ、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、マイカ、ヴェントナイト、シラスバルーン、ゼオライト、珪酸白土、セメント、シリカフェーム等の無機充填剤が挙げられる。

【0044】

上記組成物の混練方法としては、V型ブラベンダー、タンブラーミキサー、リボンブラベンダー、ヘンシェルミキサーなどの公知の混練機を用いて、混練し、この混練物を、開放型のミクシングロールあるいは非開放型のバンバリーミキサー、押出し機、ニーダー、連続ミキサーなどの公知の混練機を用いて、混練分散させる方法が、好ましく用いることができる。

【0045】

このような混練工程中に組成物を分岐反応させても良いし、分岐反応しないように混練し、得られた混練物を改めてオープンや熱プレス装置などで加熱することにより、静的に分岐反応させても良い。

【0046】

これらによって調整される未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、公知のペレタイザーでペレット形状にして用いるのが望ましい。

【0047】

(発泡性樹脂と発泡体)

本発明においては、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に熱分解型発泡剤を発泡剤の分解温度以下で練り込むことで、未発泡の発泡性マスターバッチとして調整することもできる。

【0048】

たとえば、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーと発泡剤をV型ブラベンダー、タンブラーミキサー、リボンブラベンダー、ヘンシェルミキサーなどの公知の混練機を用いて、混練必要であれば、この混練に続いてさらに、押出機、ミクシングロール、ニーダー、バンバリーミキサーなどで、熱分解型発泡剤の分解しない温度で混練り調整する。

【0049】

発泡剤は、未発泡の発泡基材樹脂 100 重量部に対して、通常 1~25 重量部の割合で用いられる。

【0050】

これらによって調整される未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーのマスターバッチは、公知のペレタイザーでペレット形状にして用いるのが望ましい。

【0051】

前述したオレフィン系発泡樹脂基材に配合される発泡剤は、熱分解してガスを発生する熱分解型発泡剤があり、このような発泡剤としては、具体的には、アゾジカーボンアミド (ADCA)、ジエチルアゾカルボキレート、アゾジカルボン酸バリウム、4, 4-オキシビス (ベンゼンスルホンヒドラジド)、3, 3-ジスルホンヒドラシドフェニルスルホン酸、N, N'-ジニトロソペンタメテトラミン、p-トルエンスルホンヒドラジド、トリヒドラジノトリアジンなどの有機発泡剤、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウムなどの無機発泡剤等が挙げられる。特に有機発泡剤としては、アゾジカルボンアミド (ADCA)、N, N'-ジニトロソペンタメテトラミン、トリヒドラジノトリアジンが好ましく、無機発泡剤としては、炭酸水素ナトリウムが好ましい。また、炭酸水素ナトリウムとクエン酸モノナトリウムおよびグリセリン脂肪酸エステルを混合させて用いてもよい。これらの発泡剤は、単独または複数の組合せ、またいわゆる分解助剤を併用して用いることができる。

【0052】

また、発泡助剤、湿潤剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、老化防止剤、着色剤などの添加剤および充填剤は、上記混練のいずれかの段階において配合する。

【0053】

さらに、射出、または押出し成形時に、樹脂原料として発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる発泡性マスターバッチ原料に加え、非晶性オレフィンゴムや結晶性オレフィン樹脂を配合混合させて用いてもよい。

【0054】

前記非晶性オレフィンゴムとしては、具体的には、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム [エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10~50/50]、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム [エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10~50/50]、プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム [プロピレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10~50/50]、ブテン・ α -オレフィン共重合体ゴム [ブテン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10~50/50] がある。

【0055】

前記 α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組合せがある。

【0056】

また、前記結晶性オレフィン樹脂としては、プロピレンと 10 モル% 以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレンと 30 モル% 以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体、1-ブテン単独重合体、1-ブテン単独重合体 10 モル% 以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、4-メチル-1-ペンテン単独重合体、4-メチル-1-ペンテンと 20 モル% 以下の α -オレフィンとのランダム共重合体がある。

【0057】

本発明においては、熱分解型発泡剤による発泡に代えて、揮発性溶剤や水等によって樹

脂を発泡させることもできる。

また、ガスそのものを発泡樹脂基材に分散あるいは含浸させることもでき、この場合、二酸化炭素ガスや窒素ガスが発泡剤として挙げられる。

【0058】

具体的には、射出やスタンピング成形または押出し成形時に、成形機から発泡基材樹脂を出す前に、二酸化炭素や窒素、揮発性溶剤や水等の蒸気を注入して混練りし、分散させる方法を用いる。

【0059】

射出または押出し前の、これら発泡剤の注入混練り条件としては、超臨界状態または非超臨界状態のいずれの状態であってもよい。

【0060】

射出または押し出し前に発泡剤が混練分散された後は、ノズルを通して発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーが金型内またはダイスを経て発泡成形される。

【0061】

射出成形の場合、ノズルを通して出された発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーに対し、公知の型動作で成形が可能である。つまり、金型が型閉め状態への射出成形、またスタンピング成形や、コアバック成形が可能である。

【発明の効果】

【0062】

本発明の発泡体用樹脂組成物は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) との混練り反応によって得られ、そのミクロ凝集構造において、前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム (A) が連続相として存在するとともに、この連続相の中に前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂 (B) が不連続相として存在している分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂 (C) から構成されており、前記ミクロ凝集構造を持つことによって、高い発泡倍率を発揮することができ、柔軟で、クッション性や断熱性に優れた発泡体を得ることができる。したがって、本発明によれば、自動車用内装材部品などに使用可能な、発泡倍率が高いものも低いものも可能で、柔軟で、クッション性や断熱性、また射出成形、プレス成形、トランスファー成形、スタンピング成形など型内発泡成形性にすぐれたりサイクル性のある発泡製品を提供することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0063】

以下に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、以下の実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。

【実施例】

【0064】

本発明の発泡体の成形に用いた射出成形機は、型締め力 450 トン、可塑化能力 197 kg/h、スクリー径 58 mm、最大射出圧 216 MPa、最大射出率 528 cm³/s のタイプの装置で、コアバック成形法を応用した。

【0065】

同じく本発明の発泡体の成形に用いた金型は、A4 サイズの事務受け箱形状で、肉厚は 4 mm のもので行った。

【0066】

(実施例 1)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT; エチレン含量 38 モル%、ヨウ素価 12、MFR (ASTM 1238、190℃、2.16 kg 荷重) 1.1 g/10 分] 65 重量部と、ポリプロピレン [PP; プロピレン含有量 100%、MFR (ASTM 1238、190℃、2.16 kg 荷重) 5.0/10 分] 35 重量部とを、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ジブチルパーオキシ) ヘキシ-3 [過酸化物] 0.15 重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤] 0.2 重

量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー ((i) ミクロ凝集構造の連続相がゴム相で不連続相が結晶相、(ii) ゲル分率: 3.2 wt%) を得た。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りしてマスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、200℃のシリンダー中で再度熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード: 200 mm/s、金型温度: 30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が4.1倍(発泡倍率: 発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触はゴム状で良好(アスカ-C硬度: 22)であった。

【0067】

(実施例2)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT; エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16 kg荷重)1.1 g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP; プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16 kg荷重)5.0/10分]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.15重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.2重量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー((i) ミクロ凝集構造が連続相がゴム相で不連続相が結晶相、(ii) ゲル分率: 4.2 wt%)を得た。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りしてマスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、200℃のシリンダー中で再度熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード: 200 mm/s、金型温度: 30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が4.3倍(発泡倍率: 発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触はゴム状で良好(アスカ-C硬度: 21)であった。

【0068】

(実施例3)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT; エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16 kg荷重)1.1 g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP; プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16 kg荷重)5.0/10分]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.10重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.15重量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー((i) ミクロ凝集構造が連続相がゴム相で不連続相が結晶相、(ii) ゲル分率: 1.3 wt%)を得た。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、230℃のシリンダー中で窒素ガスを0.3 wt%熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード: 200 mm/s、金型温度: 30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が4.2倍(発泡倍率: 発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触はゴム状で良好であった(アスカ-C硬度: 22)。

【0069】

(実施例4)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT; エチレン含量38モル%

、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.3重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.45重量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)マイクロ凝集構造が連続相がゴム相で不連続相が結晶相、(ii)ゲル分率:4.8wt%)を調製した。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、230℃のシリンダー中で窒素ガスを0.3wt%熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が3.1倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触はゴム状で良好であった(アスカ-C硬度:35)。

【0070】

(実施例5)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.3重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.45重量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)マイクロ凝集構造が連続相がゴム相で不連続相が結晶相、(ii)ゲル分率:4.8wt%)を調製した。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、230℃のシリンダー中で窒素ガスを0.1wt%熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が2.3倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触はゴム状で良好であった(アスカ-C硬度:38)。

【0071】

(比較例1)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]50重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]50重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.15重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.2重量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)マイクロ凝集構造が連続相が結晶相で不連続相がゴム相、(ii)ゲル分率:39wt%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りしてマスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、200℃のシリンダー中で再度熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した。(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)このオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形形状は良好であったが、発泡倍率が2.3倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、感触はポリプロピレンの様に硬く良くなかった(アスカ-C硬度:42)。

【0072】

(比較例 2)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT; エチレン含量 38 モル%、ヨウ素価 12、MFR (ASTM 1238、190℃、2.16 kg 荷重) 1.1 g/10 分] 80 重量部と、ポリプロピレン [PP; プロピレン含有量 100%、MFR (ASTM 1238、190℃、2.16 kg 荷重) 5.0/10 分] 20 重量部とを、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ジブチルパーオキシ) ヘキシナー-3 [過酸化物] 0.5 重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤] 0.2 重量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー ((i) ミクロ凝集構造が連続相が結晶相で不連続相がゴム相、(ii) ゲル分率: 45 wt%) を得た。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー 100 重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を 4 重量部を混練りして、マスターバッチ (発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー) を調製した。このマスターバッチを、200℃のシリンダー中で再度熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した (射出条件は、射出スピード: 200 mm/s、金型温度: 30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形形状は悪く、発泡倍率も 2.0 倍 (発泡倍率: 発泡後比重/発泡前比重) で、感触はゴム状でなく硬く良くなかった (アスカ-C 硬度: 51)。図 4 に示す「TEM 写真によるミクロ凝集構造」から明らかなように、ゴム相が不連続相となっているため、発泡倍率も低く、C 硬度も高くなったものである。

【0073】

(比較例 3)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム [EPT; エチレン含量 38 モル%、ヨウ素価 12、MFR (ASTM 1238、190℃、2.16 kg 荷重) 1.1 g/10 分] 75 重量部と、ポリプロピレン [PP; プロピレン含有量 100%、MFR (ASTM 1238、190℃、2.16 kg 荷重) 5.0/10 分] 25 重量部とを、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ジブチルパーオキシ) ヘキシナー-3 [過酸化物] 1.0 重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート [助剤] 0.45 重量部の存在下で、混練りして、発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー ((i) ミクロ凝集構造が連続相が結晶相で不連続相がゴム相、(ii) ゲル分率: 48 wt%) を得た。得られた発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー 100 重量部に対して、230℃のシリンダー中で窒素ガスを 0.3 wt% 熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した (射出条件は、射出スピード: 200 mm/s、金型温度: 30℃)。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が 2.3 倍 (発泡倍率: 発泡後比重/発泡前比重) で、成形形状は良好であったが、感触は非常に硬いものとなった (アスカ-C 硬度: 43)。

原料の組成分率は、実施例 4 と全く同じであるが、過酸化物の添加量が多いため、ゲル分率は 48% と高くなり、原料は最終的に成形されるまでの間に、過酷な剪断や熱履歴を受け、ミクロ凝集構造が反転し、連続相が結晶相に変わったため、発泡倍率が低下すると共に、柔軟性に乏しく、硬いものとなった。

【0074】

以上の実施例および比較例の組成と評価を、それぞれ、以下の表 1 および表 2 に示した。表中の単位は重量部、発泡剤としてガスを用いた場合は wt% で示した。また、実施例 1, 2 と、比較例 1, 2 については、透過型電子顕微鏡によるミクロ凝集構造を示す組織写真を図 1 から 4 に示した。

【表 1】

(表 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
EPDM	65	75	75	75	75
PP	35	25	25	25	25
過酸化物	0.15	0.15	0.10	0.3	0.3
発泡剤	4	4	0.3wt%	0.3wt%	0.1wt%
ゲル分率	3.2%	4.2%	1.3%	4.8%	4.8%
発泡倍率	4.1	4.3	4.2	3.1	2.3
成形状態	良好	良好	良好	良好	良好
柔軟性 (C硬度)	22	21	22	35	38
TEM写真	図 1	図 2	—	—	—

【0075】

表中の発泡倍率以外の数字の単位は、重量部であり、発泡剤がガスの場合は、wt%である。

【表 2】

(表 2)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
EPDM	50	80	75
PP	50	20	25
過酸化物	0.15	0.5	1.0
発泡剤	4	4	0.3wt%
ゲル分率	39%	45%	48%
発泡倍率	2.3	2.0	2.3
成形状態	良好	不良	不良
柔軟性 (C硬度)	42	51	43
TEM写真	図 3	図 4	—

【0076】

表中の発泡倍率以外の数字の単位は、重量部であり、発泡剤がガスの場合は、wt%である。

【0077】

上記表 1, 2 から明らかなように、EPDMとPPの配合比率が好適な範囲を逸脱した場合、TEMによる観察から分かるように、実施例では、ゴム成分が連続相を構成していたのが、樹脂成分が連続相となってしまう、それによって、本発明の実施例では、発泡率が一番低い値でも 3.1 であるのに対し、比較例では、2.3 や、2.2 などという低い値になってしまう。このように、本発明の特徴である「ゴム成分と樹脂成分との配合比を制御し、ミクロ凝集構造において、ゴム成分を連続相とし、樹脂層を不連続相とする」ことによって、発泡体の発泡倍率を大幅に増加させ、柔軟なクッション性や断熱性、リサイクル性に優れた発泡成形体を得ることのできる事が、理解される。

【産業上の利用可能性】**【0078】**

以上のように、本発明にかかる「発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造方法」によれば、自動車用内装材部品などに使用可能な、発泡倍率の自由度が高く、柔軟で、クッション性や断熱性、また型内発泡成形性にすぐれたりサイクル性のある発泡形品を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】**【0079】**

【図1】実施例1において調製した成型用樹脂組成物のマイクロ凝集構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

【図2】実施例2において調製した成型用樹脂組成物のマイクロ凝集構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

【図3】比較例1において調製した成型用樹脂組成物のマイクロ凝集構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

【図4】比較例2において調製した成型用樹脂組成物のマイクロ凝集構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

【書類名】 図面
【図 1】

(実施例1) 連続相(ゴム成分:暗領域)/不連続相(樹脂成分:明領域)



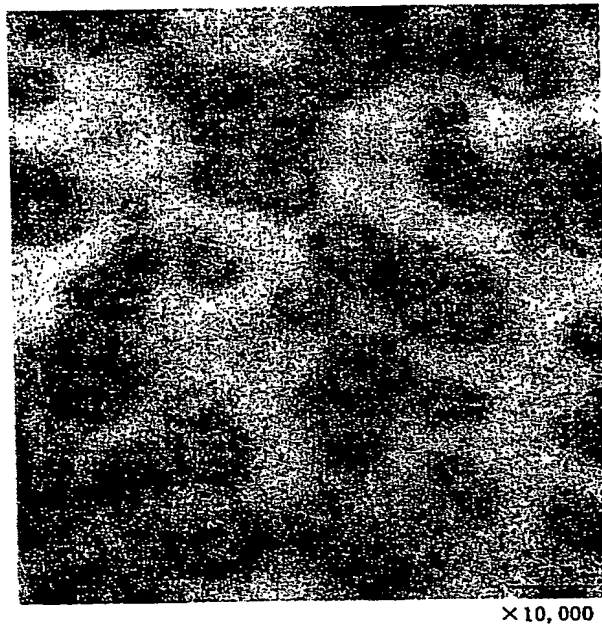
【図 2】

(実施例2) 連続相(ゴム成分:暗領域)/不連続相(樹脂成分:明領域)



【図 3】

(実施例3) 連続相(樹脂成分: 明領域)/不連続相(ゴム成分: 暗領域)



【図 4】

(実施例4) 連続相(樹脂成分: 明領域)/不連続相(ゴム成分: 暗領域)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】自動車用内装材部品などに使用可能な、発泡倍率が高いものから低いものまで可能で、柔軟で、クッション性や断熱性、また型内発泡成形性にすぐれたりサイクル性のある発泡品を提供することが可能とする。

【解決手段】有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム（A）と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂（B）との混練り反応によって得られ、そのミクロ凝集構造において、前記有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム（A）が連続相として存在するとともに、この連続相の中に前記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂（B）が不連続相として存在している分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂（C）から、発泡体用樹脂組成物を構成する。

【選択図】

図 1

特願 2003-373755

出願人履歴情報

識別番号

[000004640]

1. 変更年月日

2002年 3月11日

[変更理由]

名称変更

住所

神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地

氏名

日本発条株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.